



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 B01J 23/42, 23/56, C01B 3/48, C10K 3/04, H01M 8/06		A1	(11) 国際公開番号 WO00/54879
			(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01600		溝渕 学(MIZOBUCHI, Manabu)[JP/JP] 〒657-0024 兵庫県神戸市灘区楠丘町3-11-22 Hyogo, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年3月16日(16.03.00)		橋本 登(HASHIMOTO, Noboru)[JP/JP] 〒565-0851 大阪府吹田市千里山西4-13-4 Osaka, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平11/73270 1999年3月18日(18.03.99) 特願平11/194104 1999年7月8日(08.07.99)		JP JP	網川 謙作(KINUGAWA, Kensaku)[JP/JP] 〒575-0061 大阪府四條畷市清滝中町27-13 楠公里西松青寮 Osaka, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.)[JP/JP] 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka, (JP)		(74) 代理人 青山 茂, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 五十嵐 哲(IGARASHI, Akira)[JP/JP] 〒336-0034 埼玉県浦和市内谷6-3-5-111 Saitama, (JP) 東 洋和(HIGASHI, Hirokazu)[JP/JP] 〒210-0001 神奈川県川崎市川崎区本町2-12-14 六郷住宅903号 Kanagawa, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: CATALYST FOR WATER GAS SHIFT REACTION, METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN GAS AND ELECTRIC POWER-GENERATING SYSTEM OF FUEL CELL

(54) 発明の名称 水性ガスシフト反応触媒、水素ガス中の一酸化炭素除去方法および燃料電池発電システム

Reaction Temperature (°C)	Example 1 (C)	Example 2 (D)	Example 3 (E)	Example 4 (F)	Example 5 (G)	Comparative Example (H)
200	~10	~5	~15	~10	~10	~10
250	~85	~30	~75	~65	~65	~65
300	~95	~85	~90	~85	~85	~85
350	~95	~90	~95	~90	~90	~90

(57) Abstract

A catalyst for water gas shift reaction, characterized as comprising a metal oxide carrier and, carried thereon, platinum. This catalyst can be used for removing carbon monoxide in a hydrogen gas, particularly, as a catalyst for a water gas shift reaction which removes the carbon monoxide contained in a reformed gas in an electric power-generating system of a fuel cell. The catalyst can be used for removing carbon monoxide in a hydrogen gas with good efficiency over a wide range of temperature.

(57)要約

水素ガス中のCOを広い温度範囲で効率良く除去することができる水素ガス中の水性ガスシフト反応触媒を提供する。

そのような水性ガスシフト反応触媒は、金属酸化物担体に、少なくとも白金を担持させてなることを特徴とする。この触媒は、水素ガス中の一酸化炭素を除去するのに使用できる。特に、燃料電池発電システムにおいて改質ガス中の一酸化炭素を除去する水性ガスシフト反応に、そのような触媒を使用できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レント	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヲトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウエー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

水性ガスシフト反応触媒、水素ガス中の一酸化炭素除去方法

および

5 燃料電池発電システム

技術分野

本発明は、水素リッチなガスに含まれる一酸化炭素（CO）を水性ガスシフト
反応によって転化除去するために用いられる水性ガスシフト反応触媒、そのよう
10 な触媒を利用する、水素ガス中の一酸化炭素除去方法、およびそのような触媒を
使用する燃料電池発電システムに関する。

背景技術

水素リッチな改質ガスは、炭化水素の気体、液体もしくは固体、あるいはメタ
15 ノール等のアルコール等の燃料を水蒸気と水蒸気改質反応させて得られ、副生成
物としての一酸化炭素を含む。この改質ガスは、燃料電池発電システムにおいて、
燃料水素の供給源として利用されている。

燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池は作動温度が低く、出力密度が高く、
また、小型軽量化および作動時間の短縮化が期待できるので、自動車、小型発電
20 器および家庭用コジェネレーションシステム等への利用が考えられている。

固体高分子型燃料電池は、パーフルオロスルホン酸系の高分子膜をプロトン
伝導性固体電解質として使用し、50～100℃の温度で作動する。しかし、固
体高分子型燃料電池は低温作動のため、水素リッチな改質ガス中に含まれる不純
物によって被毒され易い。特に、燃料電池ユニットの電極に使用されている白金
25 はCOによって被毒され易く、改質ガス中に所定濃度以上のCOが含まれている
と発電性能が低下する。

そこで、燃料から水素リッチな改質ガスを生成する改質ユニットの後段にCO
除去ユニットを設け、水性ガスシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）を利用
してCOを選択的に転化除去して、CO濃度を通常1%以下に低減している。

このCO除去のためにCO転化触媒として水性ガスシフト反応触媒が用いられ、従来から一般にCu-Zn系触媒が使用されている。尚、固体高分子型燃料電池発電システムでは、通常、CO除去ユニットの下流に選択的酸化反応ユニットを更に設け、水素ガス中のCO濃度を一層に下げて、例えば50ppm以下にし、
5 そのような水素ガスが燃料電池ユニットに供給される。

発明の開示

しかし、Cu-Zn系触媒は活性が低いため、水素ガス中のCO濃度を1%以下に低減させるためには大量に使用する必要があり、また、活性が経時劣化するため、定期的に触媒を交換する必要があるという問題点があった。従って、従来のCu-Zn系触媒を、起動/停止が繰り返して行なわれる燃料電池発電システム、特に小型の燃料電池発電システムに、適用することが難しいものであった。
10

本発明は上述の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、水素ガス中のCOを、好ましくは広い温度範囲で、効率良く除去することができ、水素ガス中のCO除去用触媒としても使用できる水性ガスシフト反応触媒を提供することである。そのような触媒は、特に燃料電池発電システムにおいて生成する水素リッチガス中のCOを除去する場合に、水性ガスシフト反応を促進する触媒として使用できる。
15

本発明のもう1つの目的は、上述の水性ガスシフト反応触媒に、一酸化炭素を含有する水素ガスを接触させて水素ガス中の一酸化炭素を減少させる方法を提供することである。
20

本発明の別の目的は、一酸化炭素を含有する水素ガスを水性シフト反応触媒と接触させて、一酸化炭素が減少した水素ガスを燃料電池ユニットに供給することを特徴とする燃料電池発電システムを提供することを目的とするものである。

第1の要旨において、本発明は、少なくとも白金を活性成分として金属酸化物担体に担持させてなることを特徴とする水性ガスシフト反応触媒を提供する。
25

本発明の触媒において、金属酸化物担体は、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカ、シリカ-マグネシア、ゼオライト、マグネシア、酸化ニオブ、酸化亜鉛および酸化クロムから成る群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい

(尚、本発明においてはケイ素も金属に含まれるものとする)。中でも、ジルコニアが特に好ましい。また、ジルコニア、アルミナ、シリカ、シリカ-マグネシア、ゼオライト、マグネシア、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化クロムをチタニアでコーティングしたものも、金属酸化物担体として使用できる。

- 5 本発明の触媒において、活性成分の担持量は、担体重量を基準として（即ち、活性成分を含まない担体自体の重量を基準として、以下、担持量に関しては同じ基準）、白金金属に換算して0.1～10.0重量%であるのが好ましい。

1つ の 態 様 では、本発明の触媒において、白金の他に、レニウムを別の活性成分として担体に更に担持させて成る。この場合、レニウムの担持量は、担体重量
10 を基準として、レニウム金属に換算して0.1～10.0重量%であるのが好ましい。

別の態様では、本発明の触媒において、白金活性成分および上述のように場合により存在するレニウムの他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジウム、マグネシウム、モリブデンおよびランタンから成る群から選ばれる少なくとも1種の他の金属を更に
15 別の活性成分として担持させて成る。その場合、この更に別の活性成分の担持量は、担体重量を基準として、金属に換算して総量で0.1～10.0重量%であるのが好ましい。

本発明の触媒は、いずれの適当な方法によって活性成分を担体に担持させても
20 よく、例えば、活性成分である金属の塩を適当な溶媒、例えば水に溶解し、得られた溶液と担体（例えば粉末形態）を混合して混合物（例えばスラリー）を得、その後、混合物を乾燥（好ましくは加熱して乾燥）して、活性成分が担持された担体を本発明の水性ガスシフト反応触媒として得る。

得られた水性ガスシフト反応触媒は、その後、焼成するのが好ましい。本発明
25 において、焼成とは、活性成分が担持された担体を高温下で保持する処理であり、活性のより高い触媒を得ることができる。例えば、400℃～600℃の温度（例えば500℃）にて1～6時間（例えば2時間）、適当な雰囲気（例えば空気雰囲気または不活性雰囲気）にて担体を保持する。

別の態様では、焼成に代えて、あるいは焼成の前に、担持により得られた水性

ガスシフト反応触媒を洗浄処理するのが好ましい。この洗浄処理は、水、好ましくは温水、より好ましくは熱水（例えば沸騰状態の水）により実施する。具体的には、水中に活性成分を担持した担体を分散させて攪拌し、その後、担体を分離（例えば濾別）した後、乾燥することによって実施できる。

- 5 第2の要旨において、本発明は、水素ガス中の一酸化炭素を除去する水性ガスシフト反応触媒の製造方法を提供し、

（1）金属酸化物担体と白金の塩の溶液、好ましくは水溶液を混合してスラリーを得る工程、および

- （2）得られたスラリーを乾燥して乾燥担体を得る工程
10 を含んで成る。この方法によって、上述のような本発明の水性ガスシフト反応触媒を得ることができる。

- 本発明の方法は、（3）得られた乾燥担体を焼成する工程を更に含んで成ってよい。別法では、この焼成工程に代えて、あるいはそれを実施する前に、（4）得られた乾燥担体または焼成担体を洗浄処理、特に熱水により洗浄処理する工程
15 を含んでよい。尚、本発明の方法において、白金の塩は、スラリー乾燥（工程2）の間、更にこれに加えて焼成（工程3）および／または洗浄処理（工程4）を経る間に、活性成分としての白金に変換され、担体に担持される。

- 本発明の触媒の製造方法において、金属酸化物担体、白金の担持量、焼成、洗浄等に関して、上述の本発明の触媒に関連した説明が当て嵌まる。また、本発明
20 の方法において、白金に加えて、レニウムを担体に担持させてよく、その場合、上述の白金の塩の溶液に代えて、レニウムの塩の溶液を用いて実施する。

- レニウムの担持に際しては、白金とレニウムを一緒に担持してもよく、その場合には、白金の塩およびレニウムの塩と一緒に含む水溶液を調製して（あるいは白金の塩を含む水溶液およびレニウムの塩を含む水溶液を混合して）、それを用
25 いて上述の方法を実施する。別法では、上述の工程（1）および（2）を順に2回繰り返して、一方を先に担持させて、次に、他方を担持させて、白金およびレニウムを担持した担体を得る。

本発明の方法において、白金の他に、あるいは白金および別の活性成分としてのレニウムの他に、上述のような更に別の活性成分としての少なくとも1種の他

の金属を担体に担持させてよい。その場合、上述のレニウムの場合と同様に、全ての金属と一緒に担持させても、あるいは別々に担持させてもよい。尚、レニウムおよび他の金属の担持量に関しては、上述の本発明の触媒に関連した説明が当て嵌まる。

- 5 また、本発明は、第3の要旨において、金属酸化物担体に少なくとも白金を担持させてなる水性ガスシフト反応触媒に、一酸化炭素を含有する水素ガスを接触させることを特徴とする水素ガス中の一酸化炭素を除去する方法を提供する。この方法において用いる水性ガスシフト反応触媒としては、上述の本発明の触媒を用いることができる。

- 10 この方法では、水蒸気の下、200℃～400℃の温度、好ましくは220℃～350℃の温度にて、いずれかの適当な方法または手段で保持された水性シフトガス触媒に一酸化炭素を含む水素ガスを接触させる。水蒸気は、いずれの適当な方法で供給してもよい。この除去方法に用いる水素ガスは、一酸化炭素を含むものであれば特に制限されるものではない。本発明の除去方法は、例えば、
15 水素を主成分として含み、一酸化炭素および水蒸気を含む改質ガスに適用するのが好ましく、含まれている一酸化炭素の濃度を低減することができる。

- 従って、本発明は、第4の要旨において、金属酸化物担体に少なくとも白金を担持させてなる水性ガスシフト反応触媒を含むCO除去ユニットを有して成る燃料電池発電システムを提供し、CO除去ユニットは、水蒸気改質反応ユニットに
20 より得られた、一酸化炭素を含有する水素ガスである改質ガスを水性ガスシフト反応触媒と接触させて、一酸化炭素濃度が減少した水素ガスを生成することを特徴とする。一酸化炭素濃度が減少した水素ガスは、燃料電池ユニットに供給される。尚、そのように一酸化炭素濃度が減少した水素ガス中の一酸化炭素濃度を更に下げた後に燃料電池ユニットに供給する必要がある場合（例えば固体高分子型
25 燃料電池発電システムの場合）には、CO除去ユニットを経て一酸化炭素濃度が減少した水素ガスを選択的酸化ユニットに通した後に、燃料電池ユニットに供給する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1～5および比較例の触媒を用いた場合の反応温度とCO転化率との関係を示すグラフである。

図2は、実施例3および4ならびに比較例の触媒を用いた場合の反応時間とのCO転化率の関係を示すグラフである。

5 図3は、実施例3および実施例6～16の触媒を用いた場合の反応選択率を示すグラフである。

図4は、実施例3、17および18ならびに比較例の触媒を用いた場合の反応温度とCO転化率との関係を示すグラフである。

10 図5は、実施例3、4および19ならびに比較例の触媒を用いた場合の反応時間とCO転化率との関係を示すグラフである。

図6は、実施例3および20～27ならびに比較例の触媒を用いた場合のCO転化率の関係を示すグラフである。

図7は、実施例28において、実施例17および比較例の触媒を用いた場合のCO転化率と反応温度との関係を示すグラフである。

15

発明を実施するための形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明において、活性成分の担体である金属酸化物としては、上述のようにジルコニア、アルミナ、シリカ、シリカ-マグネシア、ゼオライト、マグネシア、
20 酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化クロムおよびこれらの金属酸化物にチタニアをコーティングしたもの（例えばCVDによりコーティングしたもの）、ならびにチタニアから選ばれる少なくとも1種を用いることができ、これらは市販のものであってもよい。このような担体は、例えば粉末、粒状の形態であってもよく、あるいはペレットのような成形体であってもよい。

25 別法では、上述のような金属酸化物は、他の化合物からいずれかの適当な方法で製造されたものであってもよい。例えば、担体としてのジルコニアは、出発原料としての水酸化ジルコニウム水和物を焼成することによって調製することができる。

このような担体（例えばジルコニア担体）に白金を活性成分として担持させる

ことは、担体を白金の塩（例えば塩化白金酸）の水溶液に加え、これを攪拌しながら蒸発乾固させ、必要に応じて、得られた乾固物を更に加熱して乾燥することによって実施でき、それによって、本発明の水性ガスシフト反応触媒を得ることができる。要すれば、得られた乾固物または乾燥物の寸法が大きい場合（例えば塊状である場合）、それを粉砕してよい。活性成分を担持した担体を、要すれば粉砕した後、必要に応じて、焼成処理を実施してよい。

尚、得られた担体が微細である場合には、例えばプレス機を用いてペレット状にし、得られたペレットを0.5～1.0mmの粒径に粉砕することによって粒状の形態の触媒としてよく、これを担体に活性成分を担持させた水性ガスシフト反応触媒として使用することができ、これを用いて水素ガス中のCOを除去できる。

本発明の水性ガスシフト反応触媒において、白金の担持量は、担体重量に対して、0.1～10重量%の範囲が好ましい。白金の担持量が0.1重量%未満の場合は、水性ガスシフト反応によってH₂中のCOをCO₂に転化させて除去する際の触媒活性を十分に得ることが困難であり、また、白金の担持量が10重量%を超えても触媒活性はそれ程向上せず、コスト的に不利になる場合が多い。

担体には白金の他に他の活性成分を担持させてCO除去用触媒を得ることもできる。この他の活性成分としては、レニウム、ならびにイットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジウム、マグネシウム、モリブデンおよびランタンを用いることができる。これらの金属の中から1種あるいは2種以上を選んでジルコニア担体に担持させることができる。このように他の活性成分を担持させる場合には、上述の担持方法の説明において、選択した他の活性成分の塩を使用すればよい。

白金の他に上述の活性成分を担体に担持させた水性ガスシフト反応触媒を調製するにあたっては、活性成分としてレニウム、ならびに／またはイットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジウム、マグネシウム、モリブデンおよび／もしくはランタンのような金属を用いる場合には、白金の塩（例えば塩化白金酸）の水溶液およびこれらの他の金属の塩の水溶液（あるいはこれらの塩を全部含む水溶液）と担体を混合し、これ

を攪拌しながら蒸発乾固させ、必要に応じて得られた乾固物を加熱して更に乾燥する。その後の処理については、上述の白金を担持させる場合と同様であってよい。このように担体に複数の金属が担持されている場合、水性ガスシフト反応に対する効果が存在する限り、これらの金属がどのような形態で担体に担持されているかということは特に問題ではない。従って、これらの金属は合金の状態であってもよく、あるいはそうでなくてもよい。

白金の他に上述の金属から選択された少なくとも1種を担体に担持させることによって、CO除去の触媒活性を高めることができると共に、 H_2 中のCOをCO₂に転化させて除去する際に、COが H_2 と反応してメタン化するメタネーション反応が副反応として起こって水素が消費されることを防止できる。特に、白金に加えてレニウムを担持させることによって、CO除去の触媒活性を一層高める効果を得ることができる。

この場合、レニウムの担持量は、担体重量に対して、レニウム金属に換算して0.1～10重量%の範囲が好ましい。レニウム以外の金属の担持量は、それらの金属の合計で0.1～10重量%の範囲が好ましい。これらの金属の担持量が0.1重量%未満の場合は、メタネーション反応を防止する効果を十分に得ることが難しく、また上記の金属の担持量が10重量%を超えてもメタネーション反応を防止する効果はそれ程向上せず、コスト的に不利になる。

また、上述の説明では、担体に白金等の活性成分の塩の水溶液を加えて蒸発乾固させた後に加熱乾燥し、これを焼成することによって、白金等の活性成分を担持させるようにしたが、蒸発乾固または加熱乾燥の後に洗浄処理、特に熱水による洗浄処理を施して本発明の水性ガスシフト反応触媒を調製することもできる。即ち、担体に白金および場合によりその他の金属を担持させた触媒を、熱水（約80℃～100℃、好ましくは沸騰水）中で所定時間、例えば約1時間攪拌し、その後触媒を濾別する。そして、この洗浄操作を数回繰り返した後（好ましくは、濾液が透明になるまで）、乾燥して触媒を得る。別法では、乾燥触媒をプレスしてペレット状にし、得られたペレットを0.5～1.0mmの粒径に粉碎してよく、担体に白金等を担持させた水性ガスシフト反応触媒を得ることができるものである。このように洗浄処理を行う場合、特に熱水による処理を行う場合は、そ

の後の焼成は行っても、あるいは行わなくてもよい。

5 このように洗浄処理を施すことによって、担体中に残存している、水性ガスシフト反応によるCO除去に悪影響（例えば転化率の悪化、選択率の悪化および副生物の増加）を与え得るもの（例えば塩素イオン等の担体または活性成分の塩に由来するもの）を担体から減らすまたは除去することができ、CO除去の触媒活性を更に高めることができると考えられる。

10 尚、本発明の触媒を用いて水性ガスシフト反応させる場合、活性金属が酸化されている場合があるので、触媒の使用前に還元処理して、その後、水性ガスシフト反応に使用するのが一般的に好ましい。この還元処理は、いずれの適当な方法で実施してもよく、例えば、加熱下で水素を触媒と接触させることによって実施してよい。

15 本発明によれば、上述のようにして得られる本発明の水性ガスシフト反応触媒を、炭化水素系の気体（例えばブタンガス）、液体、または固体、あるいはメタノール等のアルコール燃料と水蒸気から水蒸気改質反応ユニットにて得られる水素リッチな改質ガスからその中のCOを除去する水性ガスシフト反応ユニットにて使用することができ、そして、そのユニットの下流に位置する選択酸化反応ユニット（例えばRu系選択酸化触媒を有するユニット）と組み合わせて改質ガス中のCO濃度を所定濃度以下にして、これを燃料電池ユニットに供給する、自動車、小型発電器、家庭用コージェネレーションシステム等に最適な燃料電池発電システム（例えば固体高分子型燃料電池発電システム）を構築することができるものである。

産業上の利用の可能性

25 金属酸化物担体に、少なくとも白金を担持させて成る本発明の水性ガスシフト反応触媒は、水素ガス中のCOを広い温度範囲、例えば200℃～400℃で効率良く除去することができ、起動・停止を繰り返す小型で可搬型の燃料電池発電システムに容易に適用することができる。

 金属酸化物担体が、ジルコニア、アルミナ、シリカ、シリカーマグネシア、ゼオライト、マグネシア、酸化ニオブ、酸化亜鉛および酸化クロム（ならびにこれ

らの金属酸化物にチタニアをコーティングしたものを含む) ならびにチタニアから選ばれる少なくとも1種である場合には、白金を担持させてなる水性ガスシフト反応触媒のCO除去活性を有効に得ることができる。中でも、ジルコニアを担体として用いる場合、特に有効である。また、白金の担持量が、担体重量に対して、0.1~10重量%である場合には、改質ガスのCO除去の触媒活性が一層有効なものとなる。

白金の他に、レニウムを担体に担持させて成る触媒は、CO除去の触媒活性を高めることができると共に、メタネーション反応が起こることを防止することができるものである。そして、レニウムの担持量が、担体重量に対して、0.1~10重量%である場合には、メタネーション反応を防ぐ効果を有効に得ることができるものである。

担体が、白金、または白金およびレニウムの他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジム、マグネシウム、モリブデンおよびランタンから選ばれる少なくとも1種の金属を担持させて成る場合にも、CO除去の触媒活性を高めることができると共に、メタネーション反応が起こることを防止することができるものである。そして、これらの金属の担持量が、担体重量に対して、0.1~10重量%である場合には、メタネーション反応を防ぐ効果を有効に得ることができる。

尚、活性成分を担持した後に、更に洗浄処理、特に熱水による洗浄処理を行うことにより得られる触媒は、活性が更に高められているので、水素ガス中からCOを除去する場合に好適である。

また、本発明の水性ガスシフト反応触媒を、炭化水素系燃料としてブタンガスと水蒸気から水蒸気改質反応で得られる水素リッチな改質ガスと接触させた後、Ru系選択酸化触媒と接触させ、得られた改質ガスを固体高分子型燃料電池に供給することができ、燃料から水蒸気改質反応、水性シフト反応および選択酸化反応により生成した改質ガスを用いて、燃料電池により発電することができる。

実施例

次に、本発明を実施例によってより具体的に説明する。

(実施例 1～5)

水酸化ジルコニウム n 水和物 ($ZrO_2 \cdot nH_2O$ 、三津和化学薬品株式会社製) を、焼成炉を用いて、60ミリリットル/分の空気気流中で500℃まで1時間

5 時間で昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理することによって、酸化ジルコニウムにし、これをジルコニア担体とした。

得られたジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。蒸発皿に塩化白金酸六水和物 (ナカライテスク株式会社製) の水溶液を加え、更に、純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落と

10 しながら、1時間で蒸発乾固させた。

得られた乾固物を約100℃で少なくとも15時間乾燥させた。乾燥物をメノウ乳鉢で粉末状に砕いた後、焼成炉を用いて、60ミリリットル/minの空気気流中で500℃まで1時間昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理した。

15 次に、得られた粉末を手動式油圧圧縮機を用いて約3600 kg/cm²の圧力で10秒間プレスし、得られたペレットを0.5～1.0 mmの粒径に粉碎して、ジルコニア担体に3.0重量% (担体の重量基準) の白金を担持させた水性ガスシフト反応触媒を得た。

尚、塩化白金酸水溶液の添加量を変えることによって、白金の担持量が下記の表1のように異なる実施例1～5のCO除去用触媒としての水性ガスシフト反応触媒 (Pt/ZrO₂触媒) を調製した。

20

【表1】

	白金担持量
実施例 1	0.5重量%
実施例 2	1.0重量%
実施例 3	3.0重量%
実施例 4	5.0重量%
実施例 5	8.0重量%

25 上記の実施例1～5の触媒について、CO除去性能を以下のようにして評価し

た。

まず、触媒0.7ミリリットルを反応管に充填し、水素を流しながら500℃まで1時間で昇温し、その後1時間同温度を保持して還元処理を行なった。次にヘリウムを流しながら1時間で200℃まで降温した後、ヘリウムの供給を止め、
5 H₂OとCOをH₂O/CO=1.3のモル比で混合したCO含有ガスを3650SV（空間速度）[1/h]（CO基準）の条件で反応管に供給し、反応温度200℃で水性ガスシフト反応させてCO除去の実験を開始した。

反応が安定した後、反応管の入り口と出口のガス試料を採取してガスクロマトグラフィ（熱伝導度検出器）によって分析し、COがCO₂に転化されるCO転化率を求めた。また、反応温度を250℃、300℃、350℃に昇温させ、同様に反応が安定した後の試料を採取して分析し、CO転化率を求めた。
10

尚、比較例として、Cu/ZnO触媒（日揮化学株式会社製「N211」）を用い、300℃で還元処理した他は、実施例1～5と同様にしてCO除去の実験を行なった。結果を図1に示す。

次に、触媒の活性経時変化を測定した。この測定は、実施例3、実施例4、比較例の触媒について行なった。まず、上述の還元処理を行なった後、ヘリウムを流しながら1時間で250℃まで降温させ、ヘリウムを止めて先と同様にしてCO含有ガスを供給し、反応が安定した後、30分毎に反応管の入り口と出口の試料を採取してガスクロマトグラフィによって分析し、CO転化率を求めた。結果
15
20 を図2に示す。

図1から、200℃では比較例と大差ないものの、それより高い温度では、各実施例のPt/ZrO₂触媒（特に担持量が多いもの）は比較例のCu/ZnO触媒よりも活性が高いことがわかる。また、図2から、比較例のCu/ZnO触媒は実験開始直後より活性が徐々に劣化しているのに対して、実施例3、4のPt/ZrO₂触媒の活性は劣化しないことがわかる。
25

従って、図1および図2の双方を考慮すると、本発明の触媒は、比較例の触媒よりも有効なCO除去能力を有すると考えることができる。

（実施例6）

実施例 1～5 で調製したジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。蒸発皿に塩化白金酸六水和物（ナカライテスク株式会社製）の水溶液と硝酸ランタン六水和物（和光純薬工業株式会社製）の水溶液を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落としながら、1 時間蒸発乾固させた。

得られた乾固物を約 100℃で少なくとも 15 時間乾燥させた。乾燥物をメノウ乳鉢で粉末状に砕いた後、焼成炉を用いて、60 ミリリットル/min の空気気流中で 500℃まで 1 時間昇温し、同温度で 1 時間保持する条件で焼成処理してジルコニア担体に、白金を 3.0 重量%の担持量（担体重量基準）で、ランタンを 5.0 重量%の担持量でそれぞれ担持させた。

次に、得られた粉末を手動式油圧圧縮機を用いて約 3600 kg/cm² の圧力で 10 秒間プレスし、得られたペレットを 0.5～1.0 mm の粒径に粉碎して、ジルコニア担体に白金およびランタンを担持させた水性ガスシフト反応触媒媒を得た。

（実施例 7～16）

硝酸ランタン六水和物の代わりに表 2 の担持すべき活性成分である金属の塩を用い、実施例 6 と同様にして、白金の他に以下の表 3 に示す他の金属をジルコニア担体に担持させた水性ガスシフト反応触媒を得た。

【表2】

実施例	活性成分の塩	メーカー
実施例6	硝酸ランタン六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例7	硝酸プラセオジウム (III) 六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例8	硝酸イットリウムn水和物	和光純薬工業株式会社
実施例9	硝酸ネオジウム (III) 六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例10	硝酸カルシウム四水和物	和光純薬工業株式会社
実施例11	硝酸サマリウム六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例12	硝酸クロム (III) 九水和物	ナカライテスク株式会社
実施例13	硝酸セリウム (III) 六水和物	ナカライテスク株式会社
実施例14	硝酸マグネシウム六水和物	和光純薬工業株式会社
実施例15	パラタングステン酸 アンモニウム五水和物	ナカライテスク株式会社
実施例16	モリブデン酸アンモニウム 四水和物	株式会社高純度研究所
実施例17	過レニウム酸アンモニウム	三津和化学薬品株式会社

【表3】

	白金担持量(w t %)	他の活性成分	担持量(w t %)
実施例6	3. 0	ランタン	5. 0
実施例7	3. 0	プラセオジウム	5. 0
実施例8	3. 0	イットリウム	5. 0
実施例9	3. 0	ネオジウム	5. 0
実施例10	3. 0	カルシウム	5. 0
実施例11	3. 0	サマリウム	5. 0
実施例12	3. 0	クロム	5. 0
実施例13	3. 0	セリウム	5. 0
実施例14	3. 0	マグネシウム	5. 0
実施例15	3. 0	タングステン	5. 0
実施例16	3. 0	モリブデン	5. 0
実施例17	3. 0	レニウム	1. 0
実施例18	3. 0	レニウム	3. 0

- 5 上記のようにして得た実施例6～16及び実施例3の触媒について、上記と同様にしてCO除去の実験を行なった。結果を図3に示す。図3は反応温度350℃でCOをCO₂に転化させて除去するにあたって、COがCH₄へ転化されずCO₂に転化される率である反応選択率を示すものであり、実施例6～16の

触媒は、白金のみを担持する実施例3のものよりも反応選択率が一層高いことがわかる。

(実施例17)

5 実施例1～5で調製したジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。蒸発皿に過レニウム酸アンモニウム（三津和化学薬品株式会社製）の水溶液を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落とし、約100℃で少なくとも15時間乾燥させ、ジルコニア
10 担体にレニウムを担持させた。

次に、このレニウムを担持させたジルコニア担体を用い、上記の実施例1～5と同様にして白金を担持させ、白金を3.0重量%の担持量で、レニウムを1.0重量%の担持量でジルコニア担体にそれぞれ担持させた水性ガスシフト反応触媒を得た。

15

(実施例18)

過レニウム酸アンモニウム（三津和化学薬品株式会社製）の水溶液の添加量を変えた以外は実施例17と同様にして、白金を3.0重量%の担持量で、レニウムを3.0重量%の担持量でジルコニア担体にそれぞれ担持させた水性ガスシフト反応触媒を得た。

20

得た実施例17、18及び実施例3、比較例の触媒について、上記と同様にしてCO除去の実験を行なった。結果を図4に示す。図4から、実施例17、18の触媒は高い活性を有し、特に250℃またはそれ以下の低温でも高活性である
25 ことがわかる。

(実施例19)

実施例1～5で調製したジルコニア担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに適当量の純水を混ぜて馴染ませた。ここに塩化白金酸水溶液（ナカライテスク

株式会社製)を加え、さらに純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌しながら、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落とし、1時間蒸発乾固させ、得られた乾固物を約100℃で少なくとも15時間乾燥させた。

- 5 この様にして得られた触媒を熱水(約100℃)中で約1時間攪拌し、その後触媒を沈殿させて濾別した。この操作を濾液が透明になるまで繰り返した。その後、濾別した触媒を100℃にて少なくとも15時間乾燥させた。

- 10 次に、得られた触媒を手動式油圧圧縮機を用いて約3600 kg/cm²の圧力で10秒程プレスし、得られたペレットを0.5~1.0 mmの粒径に破碎してジルコニア担体に3.0重量%の白金を担持させたCO除去用触媒を得た。

- 15 得られた実施例19について、実施例3、実施例4、比較例の触媒について行った触媒の活性経時変化と同様の実験を行った。結果を図5に示す。図5から、実施例19の触媒は、比較例はもちろん、実施例3、実施例4よりもさらに高い活性を有し、触媒の活性も実施例3、実施例4と同様に劣化しないことがわかる。

(実施例20~27)

- 20 焼成炉を用いて、以下の表4に示す各試薬を、60ミリリットル/分の空気流中で500℃まで1時間で昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理することによって実施例20~27の各担体を得た。

- 25 得られた各担体を湯浴上の蒸発皿に所定量入れ、これに純水を混ぜて馴染ませた。蒸発皿に塩化白金酸六水和物(ナカライテスク株式会社製)の水溶液を加え、更に、純水を加えて所定濃度になるようにした。これを湯浴上で攪拌し、水分の蒸発に伴って蒸発皿の壁面に付着する金属塩を純水で洗い落としながら、約2時間で蒸発乾固させた。

得られた乾固物を約100℃で少なくとも15時間乾燥させた。乾燥物をメノウ乳鉢で粉末状に砕いた後、焼成炉を用いて、60ミリリットル/分の空気流中で500℃まで1時間で昇温し、同温度で1時間保持する条件で焼成処理した。

次に、得られた粉末を手動式油圧圧縮機を用いて約 3600 kg/cm^2 の圧力で10秒間プレスし、得られたペレットを $1.4\sim 2.0\text{ mm}$ の粒径に粉碎して、各担体に白金を担持させた水性ガスシフト反応触媒を得た。尚、各実施例において、白金の担持量は、 $3.0\text{ wt}\%$ であった。

5

【表4】

実施例	担体原料	メーカー
実施例20	アルミナ	ナカライテスク株式会社
実施例21	チタニア	触媒学会参照触媒
実施例22	シリカ	Davison社
実施例23	マグネシア	関東化学株式会社
実施例24	酸化ニオブ	ナカライテスク株式会社
実施例25	酸化亜鉛	ナカライテスク株式会社
実施例26	酸化クロム	ナカライテスク株式会社
実施例27	ゼオライト	触媒学会参照触媒

上記の実施例3、20～27の水性ガスシフト反応触媒について、CO除去性能を評価した。評価実験は次のようにして行った：

10

まず、水性ガスシフト反応触媒3.3ミリリットルを反応管に充填し、 H_2 (70%)、CO (10%)、 CO_2 (15%) および CH_4 (5%) から成る混合ガスと H_2O を $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=7.5$ (モル比) にして、 $\text{SV}=5000$ [1/h] の条件 (混合ガス基準) の条件で供給し、反応温度 250°C でCO除去反応の実験を開始した。

15

反応が安定した後、反応管出口の試料を採取して、ガスクロマトグラフィ (熱伝導度検出器、水素炎イオン化検出器) によって分析し、COが CO_2 に転化されるCO転化率を求めた。

結果を第6図に示す。図6から、各実施例の触媒は比較例のCu/ZnO触媒よりも活性が高いことがわかる。

20

(実施例28)

実施例17の水性シフト反応触媒を用い、一酸化炭素を含有する水素ガスにおけるCO除去性能を評価した。評価実験は、上記実施例20～27と同様に行っ

た。尚、比較例として、Cu/ZnOを用いて同様のCO除去実験を行った。

結果を第7図に示す。図7から、実施例28のCO除去方法で、比較例よりもさらに高いCO除去率であることがわかる。

5 (実施例29)

実施例17の水性シフト反応触媒を用い、炭化水素系燃料としてブタンガスと水蒸気から水蒸気改質反応で得られる水素リッチな改質ガスと接触させた後、Ru系選択酸化触媒と接触させ、得られた改質ガスを固体高分子型燃料電池に供給した。燃料電池に供給した改質ガス流量は積算流量計で11.6リットル/分であり、燃料電池の発電は、電子負荷装置によって評価した。

燃料電池の発電性能の結果を以下の表に示す：

電流	電圧	発電量
20 A	16.8 V	336 W

15 上の表から理解できるように、実施例29の燃料電池発電システムにおいて、燃料から水蒸気改質反応、水性シフト反応、選択酸化反応により生成した改質ガスで、燃料電池により発電することが確認される。

請求の範囲

1. 金属酸化物担体に、少なくとも白金を担持させてなることを特徴とする水性ガスシフト反応触媒。
- 5 2. 金属酸化物担体が、ジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカ、シリカ-マグネシア、ゼオライト、マグネシア、酸化ニオブ、酸化亜鉛、酸化クロムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲1に記載の水性ガスシフト反応触媒。
- 10 3. 白金の担持量が、金属酸化物担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の水性ガスシフト反応触媒。
4. 金属酸化物担体に白金の他に、レニウムを更に担持させて成ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の水性ガスシフト反応触媒。
- 15 5. 上記レニウムの担持量が、金属酸化物担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項4に記載の水性ガスシフト反応触媒。
6. 白金および場合により存在するレニウムの他に、イットリウム、カルシウム、クロム、サマリウム、セリウム、タングステン、ネオジウム、プラセオジム、マグネシウム、モリブデン、ランタンから選ばれる少なくとも一種の金属を、金属酸化物担体に更に担持させて成ることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水性ガスシフト反応触媒。
- 20 7. 金属の担持量が、金属酸化物担体重量に対して、0.1～10重量%であることを特徴とする請求項6に記載の水性ガスシフト反応触媒。
8. 金属酸化物担体に白金および場合により他の金属を担持させた後に、熱水処理が行われていることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の水性ガスシフト反応触媒。
- 25 9. 金属酸化物担体に少なくとも白金を担持させてなる水性ガスシフト反応触媒に、一酸化炭素を含有する水素ガスを接触させることを特徴とする水素ガス中の一酸化炭素除去方法。
10. 請求の範囲1～8のいずれかに記載の水性ガスシフト反応触媒を使用する請求の範囲9に記載の一酸化炭素除去方法。

1 1. 金属酸化物担体に少なくとも白金を担持させてなる水性シフト反応触媒に、一酸化炭素を含有する水素ガスを接触させて一酸化炭素を除去した水素ガスを、燃料電池に供給することを特徴とする燃料電池発電システム。

- 1 2. 請求の範囲 1～8 のいずれかに記載の水性ガスシフト反応触媒を使用する請求の範囲 1 1 に記載の燃料電池発電システム。
- 5

Fig. 1

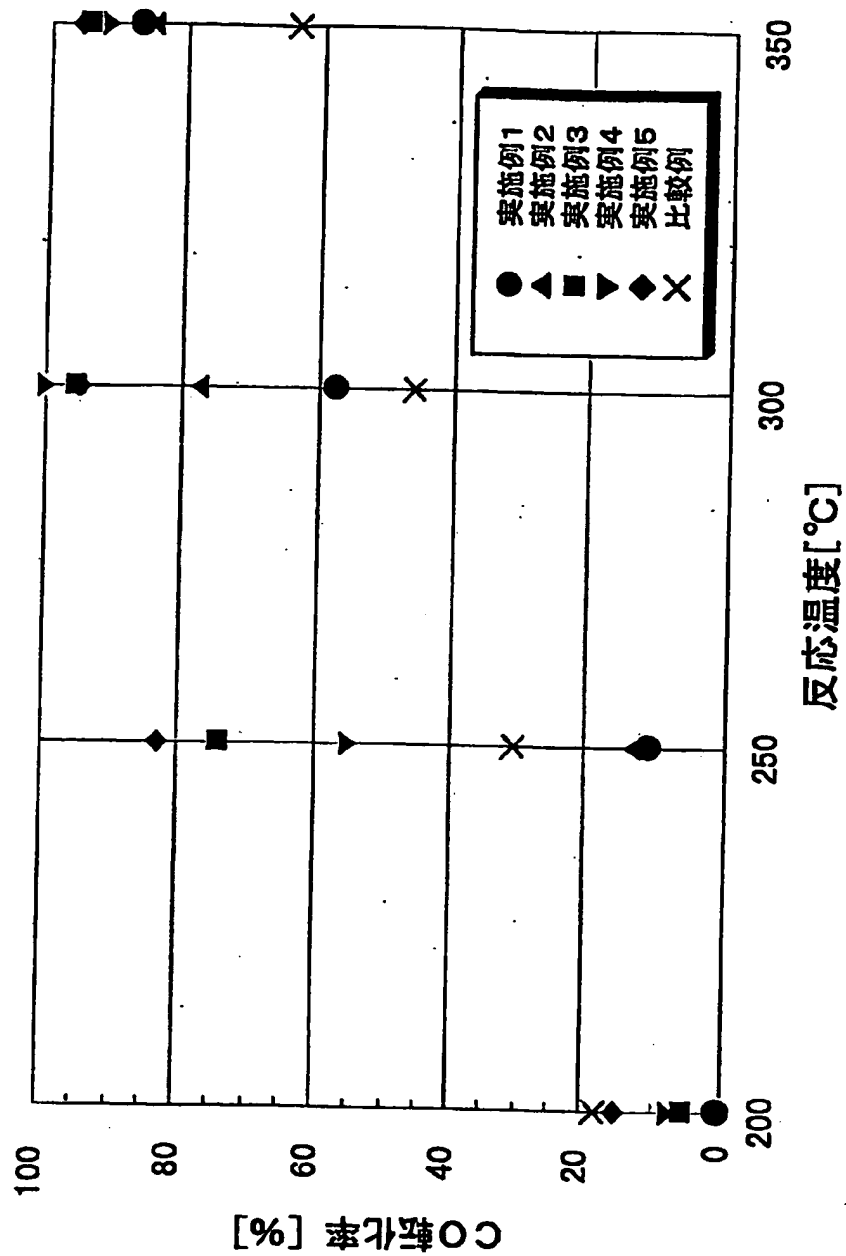


Fig. 2

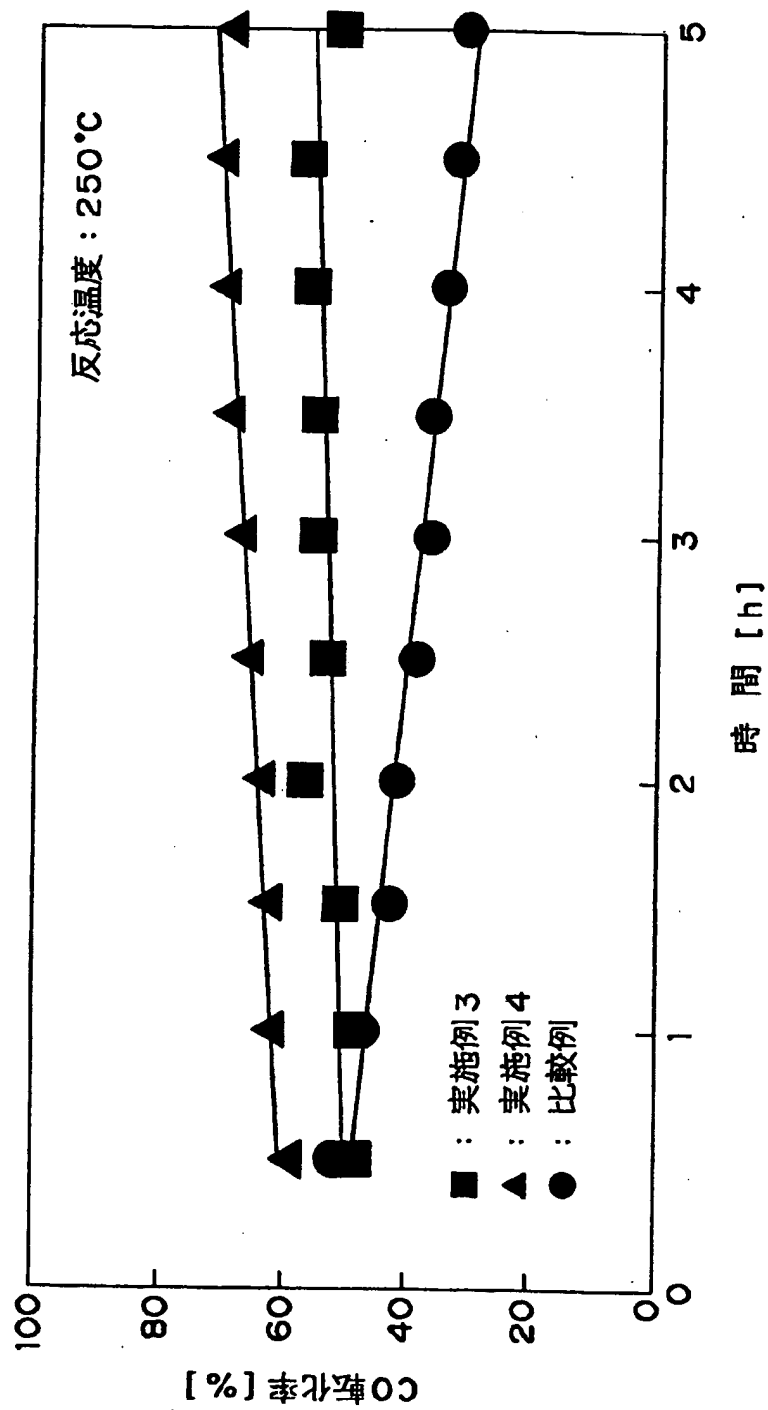


Fig. 3

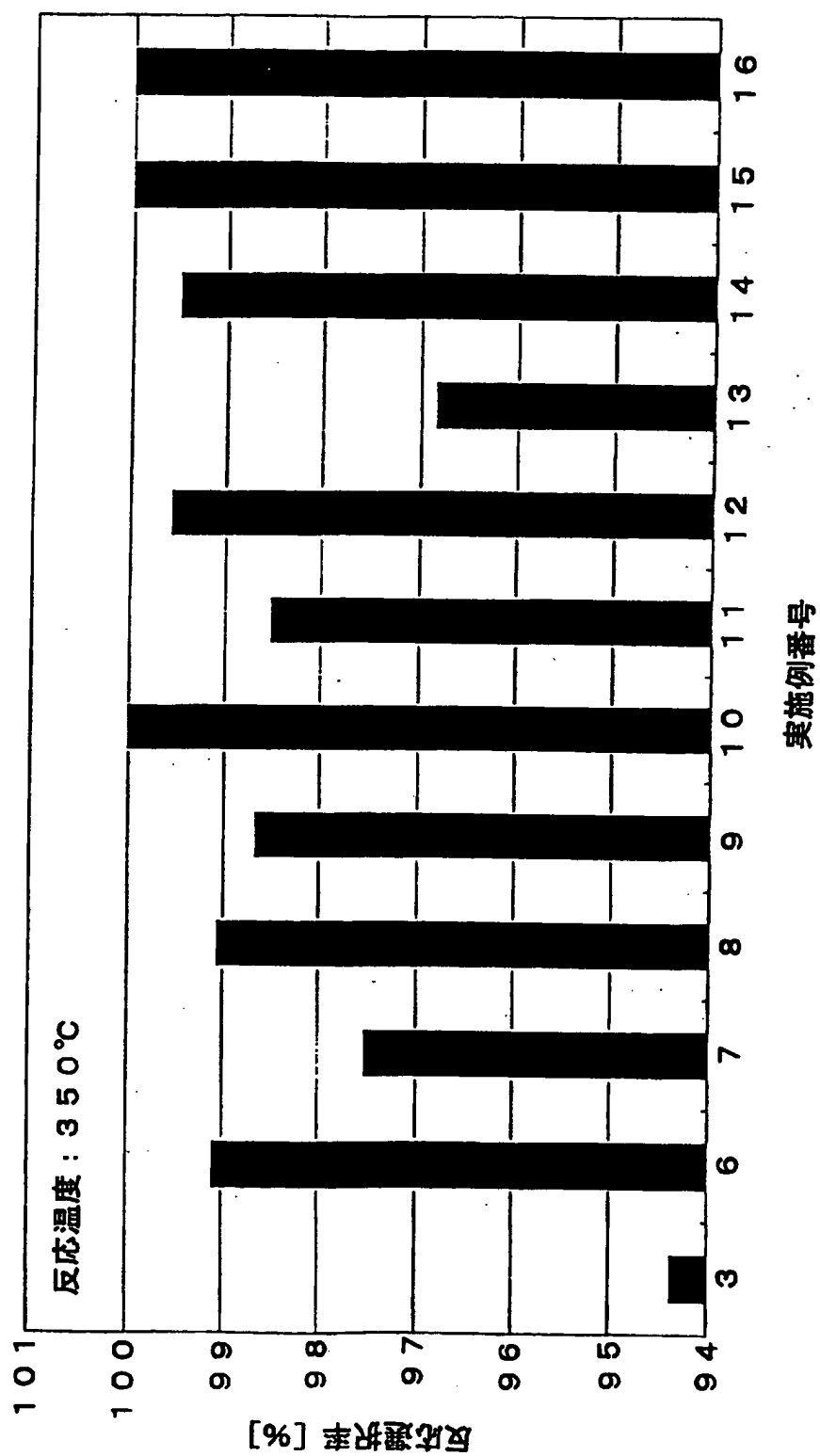


Fig. 4

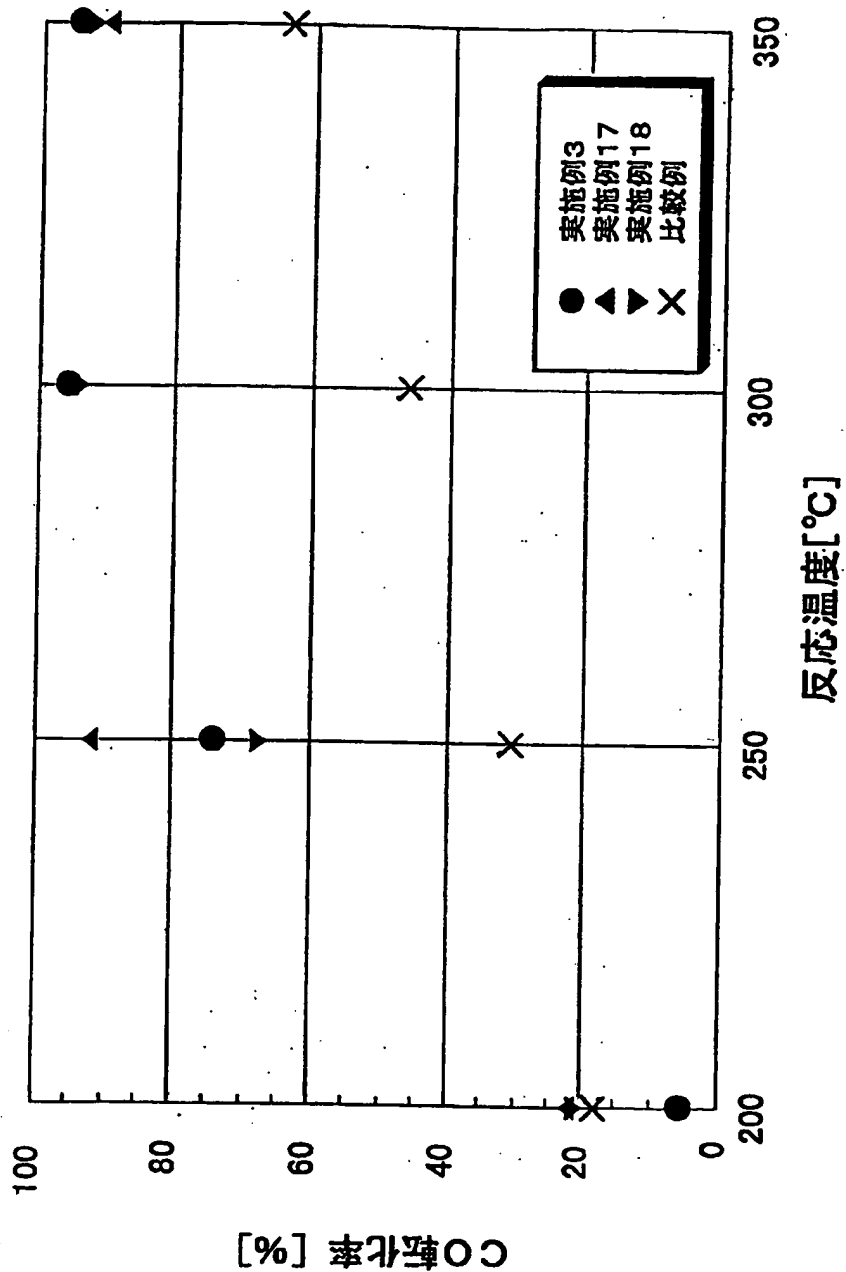


Fig. 5

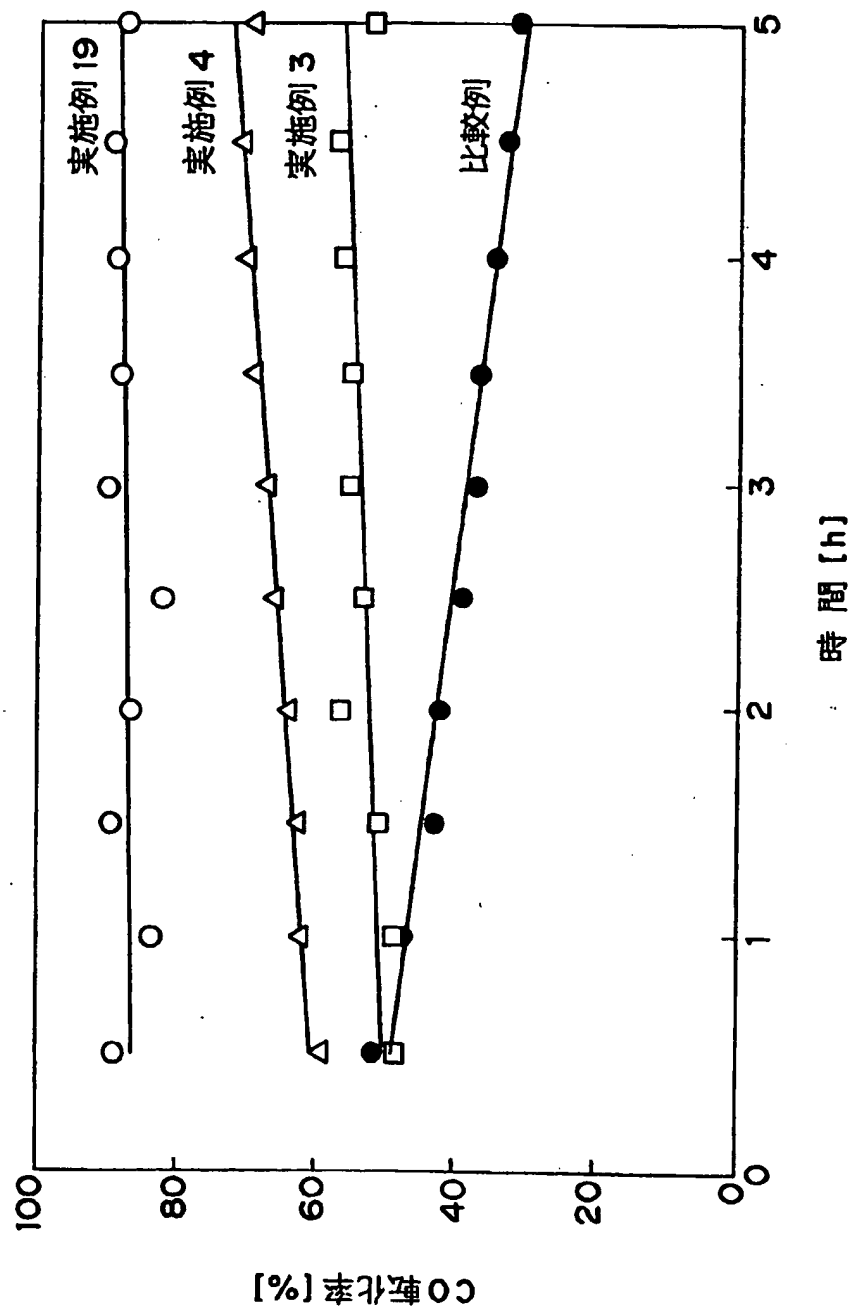


Fig. 6

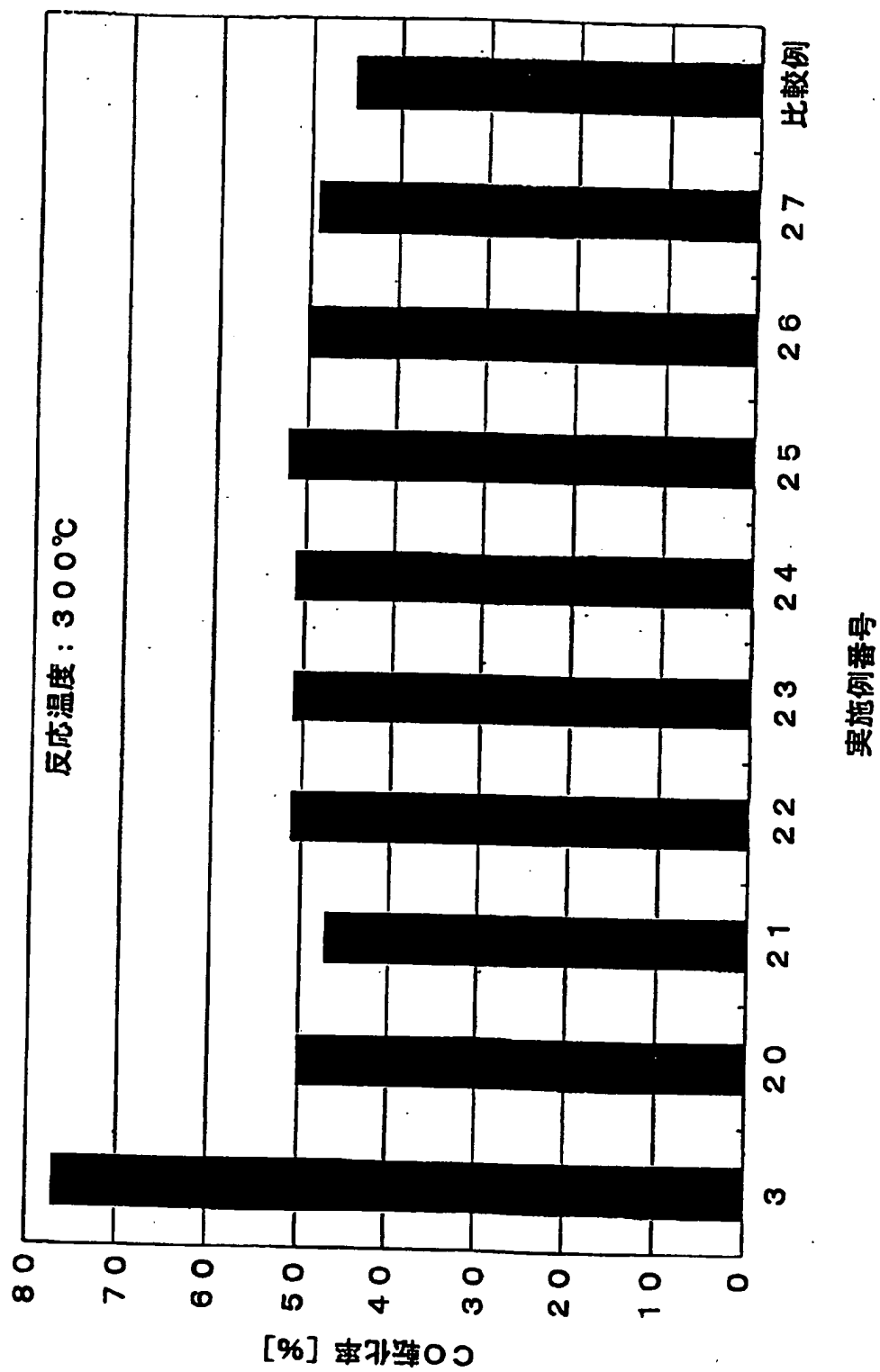
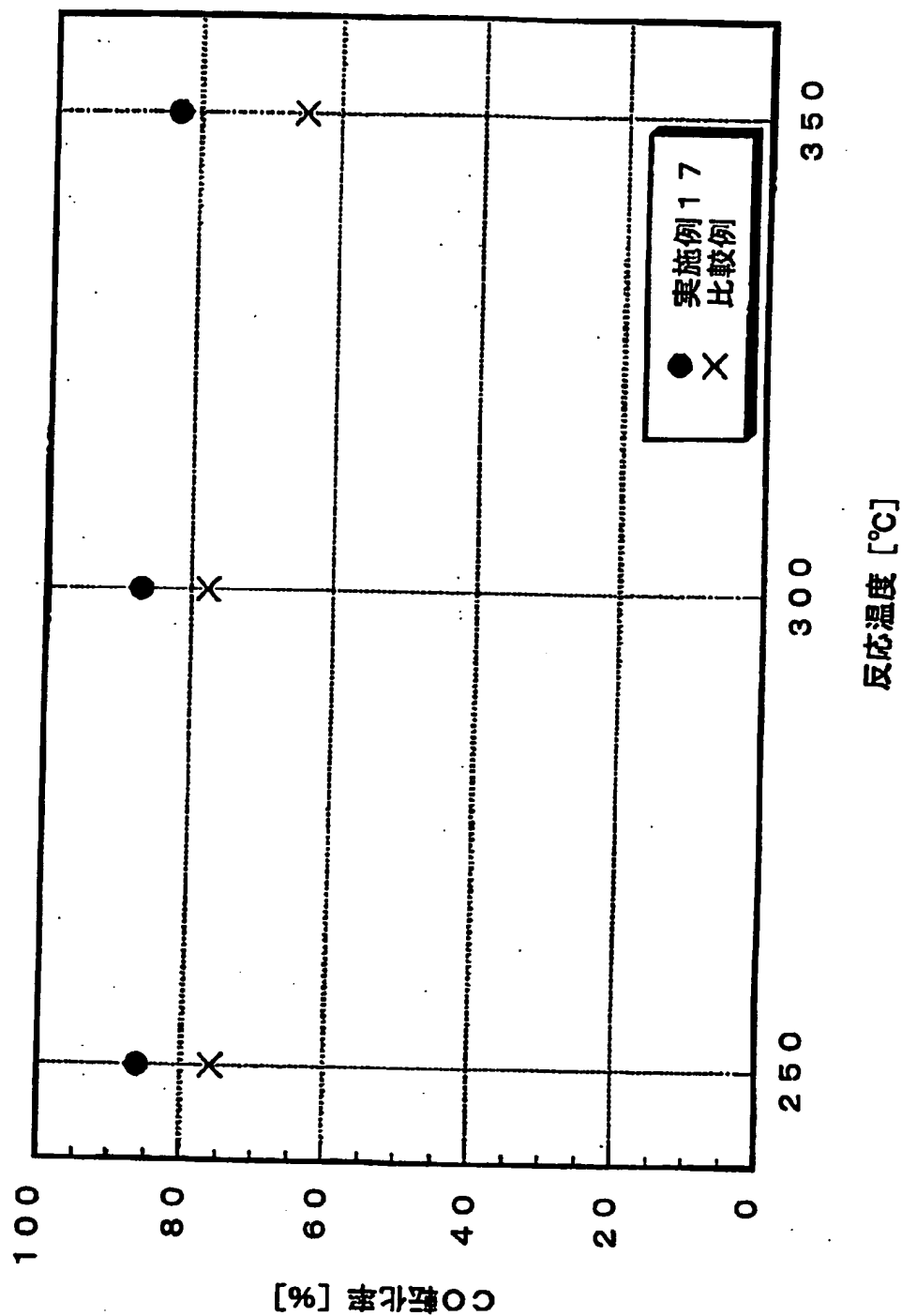


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J 23/42, 23/56, C01B 3/48, C10K 3/04, H01M 8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/48, C10K 3/04, H01M 8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP, 2000-119004, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00),	1-3, 9-12
E, A	Claims; specification, page 2, Column 1, lines 41 to 43; specification, page 5, Column 7, lines 43 to 49 (Family: none)	4-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier document but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2000 (06.06.00)Date of mailing of the international search report
13 June, 2000 (13.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01600

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 23/42, 23/56, C01B 3/48, C10K 3/04, H01M 8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/48, C10K 3/04, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP, 2000-119004, A (松下電器産業株式会社) 25. 4月. 2000 (25. 04. 00), 特許請求の範囲, 明細書第2頁第1欄第41-43行, 明細書第5頁第7欄第43-49行 (ファミリーなし)	1-3, 9-12
E, A		4-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4G 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416